

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

piperonalmetilfenilidrazone trinitrofenolo, aghi bruni a riflessi metallici; si scompone in essiccatore;

m-nitrobenzalmetilfenilidrazone trinitrofenolo, aghi bruni; si scompone per semplice lavaggio con alcool;

m-nitrobenzalmetilidrazone cloruro di picrile, id. id.

Dobbiamo inoltre ricordare che recentemente — queste ricerche erano già ultimate — J. J. Sudborough e S. H. Beard nelle loro ricerche sui prodotti d'addizione delle amine coi nitroderivati, hanno descritto oltre ad alcuni prodotti d'addizione descritti in questa Nota i composti: *acetofenonfenilidrazone trinitrobenzolo* $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : NNHC_6H_5 \cdot 2C_6H_3(NO_2)_3$ e *acetofenilidrazone trinitrobenzolo* $(CH_3)_2C : NNHC_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2)_3$ ⁽¹⁾ la cui composizione sta in perfetto accordo con quella dei composti descritti da noi.

Chimica. — *Essenza della Santolina Chamaecy-parissus*.
Formula del Santolinen-one $C^{10}H^{16}O$ ⁽²⁾. Nota III di L. FRANCESCONI e P. SCARAFIA, presentata dal Socio PATERNÒ.

- 1° Una idrossilamminossima di un composto carbonilico $C^{10}H^{16}O$.
- 2° Una ossima del medesimo composto.
- 3° Una ossima diversa dalla precedente, corrispondente ad un altro composto carbonilico.
- 4° Una idrossilammina semplice.
- 5° Terpene ed altri componenti l'essenza inalterati.

Le proprietà del primo composto sono le seguenti:

Cristallizza in grossi prismi massicci, lucenti: pochissimo solubile in acqua a freddo, poco a caldo; più solubile in alcool. più ancora in etere ed in etere acetico. Fonde a 190° e per riscaldamento a temperatura alquanto superiore si trasforma in un miscuglio dei suoi prodotti di ossidazione e di riduzione, cioè in una Diossima ed una Amminossima. L'acido nitroso vi agisce come ossidante e dà la Diossima, che si forma anche per azione dell'ossigeno dell'aria sulla soluzione alcoolica della base. Riduce il Fehling previo riscaldamento con acido cloridrico diluito.

La formazione dell'Idrossilamminossima dimostra:

1° Che nella essenza della S. Ch. è contenuto un composto carbonilico, probabilmente un chetone della formula $C^{10}H^{16}O$.

⁽¹⁾ Journ. Chem. Soc. 97, 773.

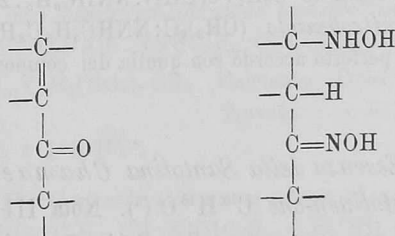
⁽²⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Cagliari

2° Che detto chetone ha almeno un doppio legame e quindi è a catena aperta con due doppi legami, od a catena chiusa, monociclico non satrico con un solo doppio legame.

3° Che il doppio legame sta fra due atomi di carbonio in posizione β γ rispetto al carbonile (α).

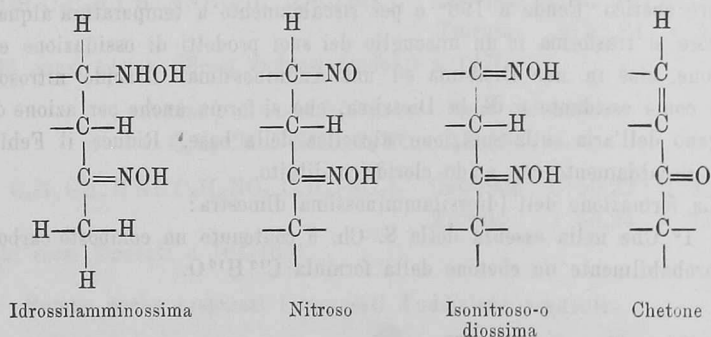
D'altra parte, il carbonile è chetonico, non aldeidico, dato che l'essenza non colora che stentamente il reattivo di Schiff e non si combina facilmente col bisolfito.

Quindi lo scheletro del chetone intorno al carbonile e la costituzione del composto idrossilamminossimico risulterebbero le seguenti



essendo di regola che il gruppo idrossilamminico vada in posizione γ rispetto a quello ossimico.

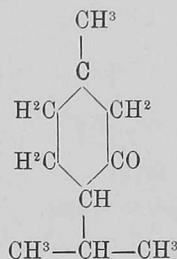
Ora, l'idrossilamminossima con gli ossidanti si trasforma in un prodotto nitroso che per tautomeria si cambia in un isonitroso (ossimico). Invero detto nitroso dà un dibenzoilderivato ed è solubile negli alcali e negli acidi, non dà soluzioni colorate, nè si colora in azzurro quando fonde, non dà la reazione di Liebermann. Quindi il carbonio contenente il gruppo nitroso formatosi per ossidazione dell'idrossilamminico, dev'essere attaccato almeno ad un atomo di idrogeno, ossia dev'essere secondario o primario, e gli schemi delle formule del composto idrossilamminossimico, diossimico e del chetone intorno al carbonile si completano nel modo seguente.



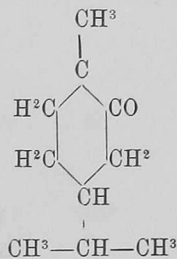
Ciò premesso, veniamo alla formula del chetone.

Si ammetta che il chetone contenga il nucleo esametilenico con i due gruppi alchilici (metilico, isopropilico) in posizione para, come la maggior parte dei chetoni monociclici non saturi naturali; e con tale ipotesi, in base al comportamento chimico della idrossilamminossima, si può dedurre la formula di costituzione del chetone. Infatti:

I chetoni esametilenici con un doppio legame ed i due gruppi alchilici in posizione para, si derivano dai due chetoni saturi seguenti:



1 metil-4 isopropil-mentan-3-one.



1 metil-4 isopropil-mentan-2-one.

da ognuno dei quali spostando il doppio legame derivano sette isomeri. Scartando per il nostro chetone le formule che non contengono il doppio legame in posizione $\beta\gamma$ rispetto al carbonile, rimangono da prendersi in considerazione tre isomeri di struttura *menten-oni* per ognuno dei due mentanoni, ossia 6 isomeri in tutto.

1° Il Δ 4-8-menten-3-one. Questa formula appartiene al pulegone (chetone della *Menta pulegium*). Evidentemente non può essere il nostro chetone perchè il carbonio β è terziario, e d'altra parte il pulegone dà due idrossilamminossime che fondono diversamente dalla nostra (quella del Semmler a 118°, l'altra del Cusmano a 143°) e danno entrambe per ossidazione un nitroso composto bleu.

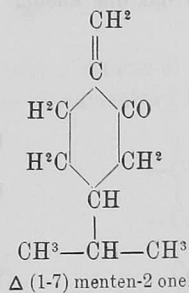
2° Il Δ 1-menten-3-one. Questa formula si deve pure escludere perchè il carbonio β è terziario; essa si attribuisce al calamintone (nell'olio di *Calaminta nepeta*) di cui si conosce l'ossima fusibile a 88° e che non dà idrossilamminossima, la quale d'altronde dovrebbe dare per ossidazione un nitroso bleu.

3° Il Δ 4-menten-3-one; formula del mentenone. Non è il nostro, perchè l'ossima f. 66°-67°; e non dà idrossilamminossima probabilmente perchè il carbonio col doppio legame e adiacente al carbonile è legato al gruppo isopropilico, il quale ostacola l'addizione dell'idrossilammina.

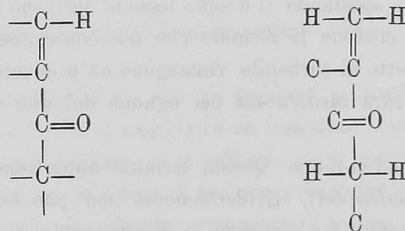
4° Il Δ 3-menten-2-one è il carvenone (si ottiene dal diidrocarvone con gli acidi minerali). Non corrisponde al nostro per le proprietà fisiche dei suoi derivati, chè l'idrossilamminossima fonde a 163° e dà per ossidazione un nitroso bleu essendo il carbonio β terziario.

Il Δ^6 -menten-2-one è il carvotanacetone (nell'olio di Tuja e per riscaldamento del tanacetone). Non è il nostro perchè dà due idrossilamminossime; una attiva, fus. 95°-97°, l'altra inattiva, fus. 155°-62°: e due ossime; l'attiva, fus. 75°-77°, l'in., fus. 92°.

Rimarrebbe quindi per il nostro chetone, in base alla ipotesi ed ai fatti sperimentali, la formula seguente

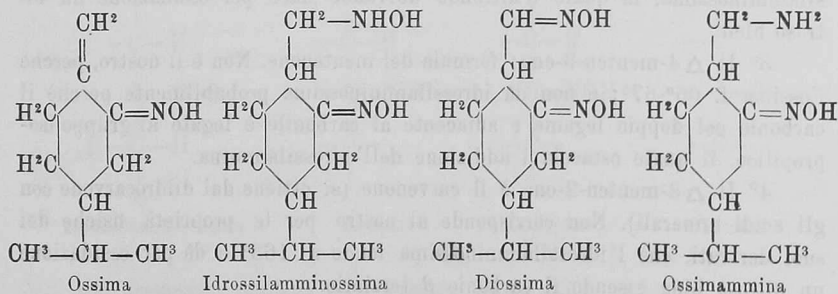


la quale comprende lo schema interno al carbonile, poc'anzi dimostrato.

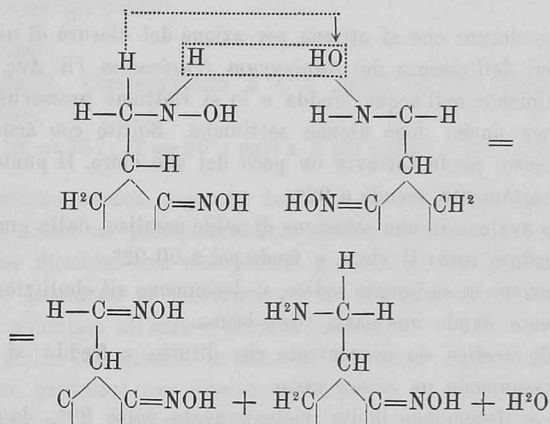


(Detta formula fu attribuita dal Baeyer ad un chetone che ottenne dal bisnitrosocloruro del tetraidrocarvone ed a cui diè il nome di Terpenone, Di esso però non si conoscono derivati tranne il semicarbasone fus. 224°).

Le formule dei suoi derivati, per azione dell'idrossilammina, sarebbero pertanto le seguenti



Con la formula dell'idrossilamminossina andrebbero d'accordo anche il suo comportamento col calore: invero il suo gruppo idrossilamminico è attaccato ad un carbonio primario e perciò si distinguerebbe dalle consimili secondarie per una più facile attitudine ad ossidarsi e ridursi; il che essa fa simultaneamente trasformandosi in composto diossimico ed aminossimico mediante il calore.



Con esperienze ulteriori da farsi sul chetone allorchè si potrà riottenere inalterato dai suoi composti o separare direttamente dagli altri componenti dell'essenza della S. Ch., si vedrà se la formula così dedotta è giusta o dovrà modificarsi.

Per ora è certo che i caratteri dei suoi derivati non coincidono con quelli di alcun chetone, della sua formula, conosciuto. Non escludiamo però che il nostro chetone possa essere un loro stereoisomero, e che le differenze fra le proprietà fisiche si debbano attribuire a stereoisomeria più che a isomeria strutturale.